

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR2005/000425

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0085643
Filing date: 26 October 2004 (26.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 22 February 2006 (22.02.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office

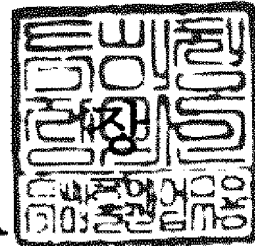
출 원 번 호 : 특허출원 2004년 제 0085643 호
Application Number 10-2004-0085643

출 원 일 자 : 2004년 10월 26일
Date of Application OCT 26, 2004

출 원 인 : 서용석
Applicant(s) SE0, Yongsok

2006 년 02 월 21 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

| | |
|-------------------|---|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【참조번호】 | 0001 |
| 【제출일자】 | 2004. 10. 26 |
| 【국제특허분류】 | B01D 71/76 |
| 【발명의 국문명칭】 | 고분자 복합 분리막 |
| 【발명의 영문명칭】 | POLYMERIC COMPOSITE SEPARATION MEMBRANE |
| 【출원인】 | |
| 【성명】 | 서용석 |
| 【출원인코드】 | 4-2004-038299-8 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 정진상 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000519-0 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2004-074684-1 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 박종혁 |
| 【대리인코드】 | 9-2000-000056-3 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2004-074685-8 |
| 【발명자】 | |
| 【성명】 | 서용석 |
| 【출원인코드】 | 4-2004-038299-8 |
| 【심사청구】 | 청구 |

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정
에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
정진상 (인) 대리인
박종혁 (인)

【수수료】

【기본출원료】 0 면 38,000 원

【가산출원료】 19 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

| | | | | |
|---------|----|---|-----------|---|
| 【심사청구료】 | 30 | 항 | 1,069,000 | 원 |
|---------|----|---|-----------|---|

【합계】 1,107,000 원

【감면사유】 개인(70%감면)

【감면후 수수료】 332,100 원

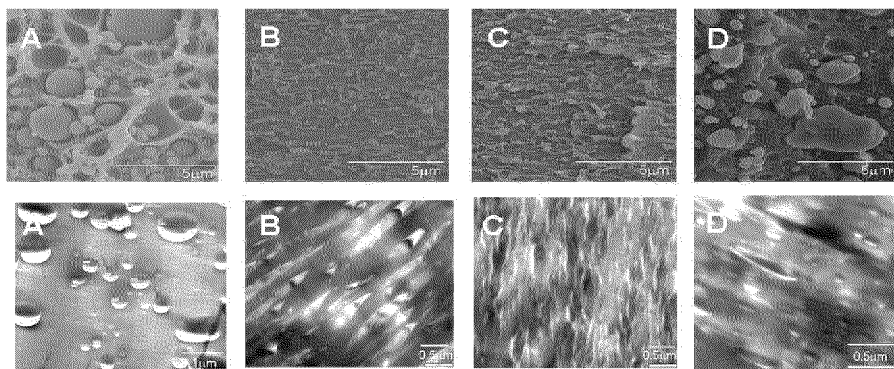
【첨부서류】 1. 위임장[포괄위임장 원용]_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 비결정성 열가소성수지에 투과도가 아주 낮은 결정성고분자를 첨가하여 분산시키며 동시에 이들 모체수지와 분산상간의 상용화제를 첨가하여 상용화제가 계면에 위치하여 결정성고분자가 미세하고 균일하게 분산되어 향상된 계면접착력을 갖는 고분자블렌드를 제조하며 이 고분자블렌드를 박막으로 제조하여 분산상이 얇은 판상구조로 변형되고 이것이 화합물 또는 기체투과에 장애물로 작용하여 이들화합물 또는 기체의 분자가 분산상과 모체수지의 계면에 위치한 상용화제 분자들 사이를 통과하게되며 이때 상용화제가 서로 다른 화합물 및 가스분자에 달리 작용함으로써 이들의 확산에 영향을 미치게되어 높은 선택도를 나타내게되는 화합물 또는 기체분리용 복합분리막과 이분리막을 이용하는 분리공정에 관한 것이다.

【대표도】



【색인어】

복합 고분자 분리막, 비투과상의 분산, 상용화제, 개스 및 화합물의 투과도,

상호작용, 선택성, 형태학조절, 결정성고분자, 액상분리, 기체분리

【명세서】

【발명의 명칭】

고분자 복합 분리막{POLYMERIC COMPOSITE SEPARATION MEMBRANE}

【도면의 간단한 설명】

<1> 도 1은 본 발명에 의해 생성된 필름단면의 주사전자현미경(윗줄)과 투과전자현미경(아랫줄) 사진이다. ((A) Ny6 와 PPO이성분계 필름, (B) 2 wt% PSMA를 함유하는 삼성분계 필름, (C) 6 wt% PSMAPSMA를 함유하는 삼성분계 필름, (D) 10 wt% PSMAPSMA를 함유하는 삼성분계 필름)

<2> 도 2는 본 발명에 의해 생성된 필름의 산소 투과도에 대한 선택도를 나타내는 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<3> 본 발명은 액상 및 기상물질의 확산 차단성을 갖는 결정성 고분자와 투과성 비결정형 (무정형 또는 결정성이 매우 낮은) 고분자 및 이들의 상용화제를 함유하여 상용화제가 계면에서 투과하는 액상 및 기상의 화합물 분자들과 서로 다른 상호작용을 하며 동시에 분산상의 형태학적 조절을 함으로서 획기적 고성능 선택투과성을 가지게 되는 고분자 복합 분리막에 관한 것이다.

<4> 일반적으로, 고분자분리막은 화학물질의 분리 및 선택적 방출등에 쓰이며,

기체분리막의 경우 공기의 분리, 천연가스에서 이산화탄소 분리, 석유화학공정에서 질소 또는 탄화수소와 수소의 분리 등, 공업적으로 중요한 여러 공정에 쓰인다. 한 쌍의 개스에서 (예로서 산소/질소, 이산화탄소/메탄, 수소/질소 등) 분리막의 분리 성능을 결정짓는 기본인자는 투과상수와 선택도이다. 투과상수는 일반적으로 가스 농도차와 분리막 두께의 곱을 분리막 양단의 압력차로 나눈 것이다. 기체선택도는 두 기체의 투과도들의 비이다. 즉 이를 A/B로 나타낼 때 A는 투과성이 높은 기체의 투과도이고 B는 투과성이 낮은 기체의 투과도이다. 고성능 분리막은 높은 투과도와 선택도가 동시에 요구되는데 이는 높은 투과도는 일정량의 개스를 분리하는데 필요한 분리막의 면적을 줄일 수가 있으며 높은 선택도는 얻는 개스의 순도를 높일 수가 있다. 그러나 일반적으로 투과도가 높은 분리막은 선택도가 낮으며 선택도가 높은 분리막은 투과도가 낮아진다. Robeson이(Journal of membrane science, Vol. 62, 165 (1991), 미국) 관찰한 바에 의하면 여러 기체쌍의 분리에 있어서 많은 고분자 분리막들은 선택도와 투과도의 상관관계에 있어서 음의 기울기를 가진다. 즉 선택도는 투과도의 증가에 따라 감소한다. 또 많은 고분자 분리막들의 성능을 조사한 결과 대부분의 고분자 분리막들은 어느 일정 이상의 성능을 나타내지 못하는 것으로 밝혀졌다. 즉 각 투과도에 대하여 선택도의 상한선이 존재하며 이 상한선을 따라서 항상 선택도와 투과도간에 반비례적인 관계가 나타나게 된다. 이런 상한선이 존재하는 이유는 유리상의 고분자 물질의 단단한 사슬들이 크기에 따라서 기체 분자를 걸르는데 따른 자연스런 결과이다. 이 상한선의 기울기는 고분자분리막의 화학적구조와는 관계가 없다. 지난 30여년간 분리막 산업계에서는 대부분의 연구자

들이 선택도와 투과도를 높이기 위하여 새로운 고분자를 합성하는 데에만 집중적인 연구를 하였다(미국특허 5,725,633). 그러나 많은 연구가 있었음에도 불구하고 아직 이전 상한선을 넘는 성능을 가진 고분자분리막은 거의 보고된 바가 없다. 최근에 본 연구진에 의해서 액정고분자를 이용할 경우 한계치를 극복할 수 있는 가능성을 발견하였고 이를 특허출원 한 바 있다 (한국특허 0341293). 그러나 이 특허에서는 모체수지의 투과도가 낮고 특수 상용화제를 사용하여 실제 대규모로 양산하기가 용이하지 않을 뿐 아니라 모체수지의 투과도가 그리 높지 않아서 실제 공정에 적용하기는 여러 어려운 점이 있다. 본 발명에서는, 새로운 고분자물질을 합성하는 대신, 기존의 상업적으로 통용되는 고분자들을 이용하여 실제로 양산할 수 있으며 동시에 상한선을 극복하는 고성능 고분자 분리막을 제조하고자 한다. 본 발명에서는 기체분리의 예를 들었으나 이 원리는 동일하게 액상 및 기상 혼합물들의 분리에 적용될 수 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<5> 본 발명의 목적은 비결정성 열가소성수지(모체수지)에 비투과성이거나 투과도가 아주 낮은 결정성고분자(분산상)를 첨가하여 분산시키며 동시에 이들 모체수지와 분산상 간의 상용화제를 첨가하여 상용화제가 계면에 위치하여 결정성고분자가 미세하고 균일하게 분산되어 향상된 계면접착력을 갖는 고분자 블렌드를 제조하며, 이 고분자블렌드를 박막으로 제조하여 분산상이 얇은 판상구조로 변형되고 이것이 화합물 투과 또는 기체 투과에 장애물로 작용하여 이들의 분자가 분산상과 모체수지의 계면에 위치한 상용화제 분자들 사이를 통과하게 되고 이 때 상용화제가

서로 다른 화합물 또는 개스분자에 달리 작용함으로써 이들의 확산에 영향을 미치게 되어 높은 선택도를 나타내게 되는 화합물 또는 기체 분리용 복합분리막을 제조하고 이들을 실제 분리공정에 적용하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 최적량의 상용화제를 사용함으로써 비투과상 (결정성고분자) 의 분산을 균일하게 하며 동시에 연신방향(필름 가공방향)으로 모체수지와 같이 연신되어 분산상이 서로 다른 축비를 가지도록 하여 3차원의 박막을 화합물 투과시에는 2차원의 기하학적 형태를 가지도록 하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적 및 장점은 이하의 본 발명에 관한 보다 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

【발명의 구성】

<6> 상기한 본 발명의 목적은 비결정성 또는 아주 낮은 결정성의 열가소성수지 (바람직하게는 가공온도에서, 분산상을 이루는 결정성고분자의 용융점도보다 높은 점도를 갖는) 60~95중량%에 결정성 고분자 5~40중량%와 상용화제 0.1~10중량%(바람직하게는 1.5~2중량% 정도)를 배합한 후 혼련압출기 내에서 혼합하여 결정성고분자가 균일한 분산을 가지고 향상된 계면접착성을 가지게 되며, 이들 혼합물을 필름블로잉공정이나 이축연신 혹은 필름 압출공정등을 통하여 연신된 필름을 제조함으로써 달성된다. 본 발명에서는 모체수지로서 폴리 2,6 다이메틸-1,4,-페닐렌 옥사이드 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PP0) 를 사용하였고 이를 결정성고분자인 폴리아마이드(나일론 6)와 혼합하고 여기에 상용화제로써 폴리(스틸렌-말레익안하이드라이드) 공중합체를 첨가하여 압축연신기를 이용하여 제조된 필름의 형태학을 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 분산상과 모체수지와 계면접합성

을 확인하였고, 기체분자의 크기가 비슷하여 분리가 가장 어려운 산소와 질소개스의 분리를 통하여 필름의 성능을 측정하였다. 또 이산화 탄소의 투과도 및 선택도를 측정하여 결과를 재확인하였다.

<7> 본 발명에 사용되는 결정성고분자수지는 모든 결정성고분자(예로써 폴리아마이드 (나일론들), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이씨이씨키톤, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐렌설파이드 및 열방성 또는 액방성액정고분자등)를 쓸 수 있으나 바람직하게는 녹는점이 낮으며 (바람직하게는 300℃ 이하) 가공온도에서 모체수지의 점도보다 낮은 용융점도를 가지는 것이 가공상 편리하다. 본 발명에 사용되는 모체수지인 열가소성수지들은 모든 비결정성폴리머(폴리에틸렌프로필렌디엔터폴리머, 폴리(1-(트리메틸실릴)-1-프로판), 무정형나일론, 폴리스티렌, 폴리카보네이트등)를 사용할 수 있으나 유리전이온도가 분산상의 녹는 점과 비슷하거나 가까울수록 좋다. 본 발명에 사용되는 상용화제는 모체수지인 열가소성수지와 분산상인 결정성고분자간에 상용성을 부여하는 모든 화합물을 포함하며(상용성을 가지는 블록공중합체나 접합공중합체 또는 혼합중에 반응가공성에 의하여 생성되는 블록공중합체나 접합공중합체들, 예로써 폴리(스티렌-말레익익안하이드라이드) 랜덤 또는 블록 공중합체, 옥사졸린그룹이 치환된 폴리스틸렌, 말레익안하이드라이드그룹이 첨가된 무정형고분자, 반응그룹을 가지는 폴리카보네이트 및 폴리스틸렌등), 바람직하게는 결정성고분자와 모체수지의 가공온도에서 분해되지 않으며 분산상의 계면에 위치하여 분산상의 계면장력을 낮추어주고 그에 따라 분산상이 균일하게 분산될

수 있도록 하며 계면에서의 접합력을 향상시키는 것이다. 또 결정성고분자가 비투과성이기 때문에 투과되는 기체 또는 화합물 분자들은 결정성고분자상 주위를 돌아서 갈 수 밖에 없으며 여기에는 상용화제가 있으므로 상용화제 분자내를 통과하게 된다. 이때에 상용화제와 서로 다른 투과분자들은 상용화제 내에서 서로 다른 용해도와 투과도를 나타내며 이에 따른 선택도를 나타내게 된다. 이 과정이 필름내에서 무수히 반복됨으로써 높은 선택도를 나타내게 된다. 이하 본 발명은 다음과 같은 실시예으로써 더욱 상세하게 기술하고자 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 예시에 지나지 않으며 본 발명이 이들 실시예에 국한되는 것이 아님을 명시하고자 한다. 더욱이 본 실시예에서는 개스의 분리공정에 대한 결과를 기술하였지만 실제로 본 발명의 원리 및 이를 이용하여 제조된 분리막은 액상 및 기상의 혼합물의 분리와 선택적 방출공정에 그대로 적용될 수 있음을 명시한다.

<8> (실시예)

<9> 원료물질인 폴리 2,6 다이메틸-1,4,-페닐렌 옥사이드 poly(2,6-dimethyl- 1,4-phenylene oxide) (PPO) 는 미국 제네랄 일렉트릭사의 제품인 PPO이다. 이 PPO는 가공조건에따라 결정상을 형성할 수도 있으나 대체로 무정형수지이다. PPO의 유리전이온도는 220℃로써 분산상인 나일론6의 녹는점과 비슷하였다. 분산상으로 사용한 나일론6는 코오롱사의 공업용수지로써 녹는점은 220℃ 정도였다. 사용된 상용화제로는 스티렌과 말레익안하이드라이드의 공중합체로서 말레익안하이드라이드가 7중량% 함유되었다. PPO는 폴리스티렌과 상용성을 가지며 나일론의 아민그룹은 말레익안하이드라이드와 반응을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 폴리(스티렌-말레익

안하이드라이드)의 공중합체는 압출기 내에서 혼합되는 과정에서 나일론의 아민그룹과 말레익안하이드라이드 그룹이 반응하여 접합공중합체를 형성하고 이 접합공중합체가 모체수지인 PP0와 분산상인 나일론6의 계면에 위치하게 되어 계면에서 두 상간의 접합을 좋게하고 동시에 계면장력을 낮추어 줌으로써 분산상의 크기를 줄이고 변형시에 응력을 분산상에 전달해 줌으로써 분산된 결정성 고분자상의 변형이 쉽게 일어나는 작용을 하게된다. 상용화제로 쓰이는 공중합체는 계면에서 상용화제로서의 역할이외에도 계면에서 서로 다른 기체분자들과 다른 상호작용을 가짐으로써 기체분자들을 걸러내는 작용도 하게 된다.

<10>

결정성고분자인 나일론6 와 모체수지로 사용된 PP0 그리고 상용화제인 폴리(스틸렌-말레익안하이드라이드)의 공중합체를 100℃, 100℃, 및 60℃의 온도에서 진공오븐에서 24시간이상 건조시킨후 아래 표1의 비로 통에서 미리 혼합하고 이를 브라벤더 이축압출기내에서 가공온도 240℃에서 혼합압출하면서 연신하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 연신속도를 변화시켜 조절하였다. 또 다른 방법으로 압출된 혼합체 입자를 압축 성형기 내에서 일정 압력하에서 260℃의 온도로 두께 방향에서 압축시키면서 동시에 수직방향으로 연신이 일어나게 하였다. 필름의 두께는 약100 μ m 정도의 두께를 가지는 필름을 사용하였다. 필름 샘플들을 시험용기안에 장착하고 투과도를 측정하기 전에 고진공 (10^{-6} torr) 하에서 흡착되어 있는 기체를 추출하였다. 시험장치에서는 일정부피방법을 사용하였는데 이는 압력이 걸리지 않는 반대편의 압력증가를 측정함으로써 이루어 진다. 이에 대한 상세한 과정은 ASTM D1434-82에 나타나 있다. 실험은 기체들 중에서 분리하기가 가장 어려운 산소/질소

의 분리에 대하여 행하였는데 그 이유는 이들 산소분자와 질소분자의 동력학적 직경이 각각 3.46 앵스트롬(Å)과 3.64앵스트롬으로써 거의 차이가 나지 않기 때문이다. 실험시 윗부분의 압력은 1기압 35℃를 유지하였다. 이들의 성능과 단순 필름의 분리능을 비교하기위해 상용화제 없이 이성분만을 혼합하여 같은 방법으로 제조한 블렌드 필름에 대한 투과도 및 선택도의 비도 표 1에 나타내었다.

【발명의 효과】

<11> 본 발명에서 결정성고분자인 나일론6를 PP0와 혼합하여 이성분계 필름을 제조한 경우 비투과성인 나일론의 첨가로 인하여 자유부피가 감소되어 투과도는 약간 감소하지만 반면에 선택도는 증가한다 (표 1). 상용화제가 첨가되었을 때에 나타나는 결과는 상용화제의 양에따라 다르게 나타난다. 상용화제가 적당한양 (2중량%) 첨가되었을 때 (실시예3), 나일론고분자 수지는 그림1에서 보는 바와 같이 모체수지인 PP0내에 고르게 분산되며 그 크기는 매우 작아지게 된다. 투과도는 이성분계의 필름보다는 낮아지지만 선택도는 급격하게 증가된다. 이때의 선택도는 같은 투과도에서 기존의 분리막들의 한계치보다 훨씬 더 높은 값을 나타내며 그 선택도는 3배러 ($1\text{배러}=10^{-10}\text{cm(STP)cm}/(\text{cm}^2\text{-sec-cmHg})$)정도의 값을 보임으로써 이 필름을 실제 산소분리 공정에 응용할 수 있는 경제적 가치가 있는 필름임을 보여준다. 상용화제가 더 투입되면 일부 분산상들이 뭉치게 되어 분산상의 형태가 불균일해지게 된다. 이에 따라 투과도는 다시 증가하지만 선택도는 오히려 감소하게 된다. 이는 그림 1과 2에서 보는 바와 같이 2%의 상용화제가 투입된 경우에는 분산상은 이성분

계에 비하여 크기가 급격히 감소되며 비교적 균일한 크기를 가지고 고루 분산된 반면 지나친 상용화제가 투입되면 상용화제가 분산상의 주변을 과량으로 둘러싸며 그 자체의 상을 형성하게 되고 이에 따른 분산상의 응집이 일어나게 된다. 상용화제가 첨가된 3성분계의 경우 계면에서의 접착 증가로 인하여 전단응력이 분산상내에 전달됨으로써 분산상이 변형되어 판상형태를 가지는 반면 이성분계의 경우 계면접합이 나쁘므로 전단 응력이 분산상에 전달되지 않아 분산상은 구형내지는 타원형을 갖게 된다(그림 1). 이 분리막 내에서 나일론은 결정성고분자라서 가스 투과도가 매우 낮으므로 가스분자들은 최단거리인 분산상의 계면을 따라 이동하게 된다. 이때 계면에 위치한 상용화제가 이들 가스분자들과 서로 다른 상호작용을 가짐으로서 가스의 분산도에 영향을 미치게 된다. 상용화제로 사용한 폴리(스틸렌-말레익안하이드라이드) 공중합체는 필름으로 제조되었을 때 산소의 투과도는 낮지만 산소/질소 선택도는 PP0보다 배 가까운 값을 가진다. 즉 상용화제인 폴리(스틸렌-말레익안하이드라이드) 공중합체와 질소와의 상호작용이 산소와의 상호작용보다 더 큼을 의미하며 따라서 상용화제인 공중합체내의 자유공간에서 기체분자가 분산되는데 산소분자는 자유로이 이동하지만 질소분자는 장애를 느끼게 됨을 뜻한다. 이는 개스크로마토그래피의 분리원리와 비슷하다. 반면에 과량의 상용화제가 투입되면 분산상의 응집으로 인하여 계면의 부피가 줄게되고 그 선택도는 감소하게 된다.

【표 1】

<12> 35℃에서의 실시 필름의 투과도와 선택도

| 실시에 번호 | PPO 중량비 (%) | 나일론 중량비 (%) | PSMA 중량비 (%) | P _{O2} (Barrer) (a) | P _{N2} (Barrer) | P _{CO2} (Barrer) | α (P _{O2} /P _{N2}) | α (P _{CO2} /P _{N2}) |
|---|-------------------|-------------------|--------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--|---|
| 1 | 100 | 0 | 0 | 16.8 | 4.1 | 61 | 4.4 | 14.4 |
| 2 | 80 | 20 | 0 | 7.32 | 1.53 | 24.8 | 4.77 | 16.15 |
| 3 | 78 | 20 | 2 | 3.02 | 0.309 | 12.0 | 9.75 | 38.7 |
| 4 | 76 | 20 | 4 | 4.06 | 0.474 | 17.0 | 8.56 | 35.87 |
| 5 | 74 | 20 | 6 | 3.29 | 0.469 | 12.9 | 7.01 | 27.43 |
| 6 | 70 | 20 | 10 | 2.65 | 0.325 | 11.1 | 8.15 | 34.22 |
| (1배러= 10 ⁻¹⁰ cm ³ (STP)cm/(cm ² -sec-cmHg) | | | | | | | | |

<13> 이 원리는 이산화탄소/질소의 경우에도 그대로 적용된다. (표 1) 비투과성인 결정성 나일론6 가 첨가됨에 따라 이산화탄소의 투과도는 감소하게 된다. 여기에 상용화제가 첨가되면 다른 기체(질소)와 상용화제의 상호작용이 강하여 질소의 투과가 급격히 저하되고 따라서 선택도는 증가하며 2%의 상용화제가 투입되었을 때 선택도는 최고치를 나타내게 된다. 더 많은 상용화제가 투과되는 경우에는 산소/질소의 경우와 마찬가지로 분산상의 응집이 일어나게 되어 이산화탄소/질소의 선택도는 감소하다가 과량의 상용화제가 투입되면 상용화제가 자체상을 이루게되어 선택도는 다시 증가한다.

<14> 본 발명에 의해 제조된 박막은 산소/질소의 경우 기존의 분리막들이 극복하지 못하는 한계치를 넘어서는 높은 선택도를 나타낸다 (그림 2). 더욱이 투과도가 높아서 실제 개스분리 공정에 적용하기가 용이하다. 이 높은 선택도는 물리

적개념과 화학적개념이 결합되어 상승효과를 나타내기 때문이며 더욱이 이 필름의 제조공정은 압출기내에서 모두 이루어지므로 용액캐스팅 방법과 같은 복잡한 공정이 필요없고 또 용매회수 및 처리등과 같은 후처리공정이 필요없으며 대량의 분리막을 쉽게 제조할 수 있다는 장점이 있다. 또한 본 발명은 모든 결정성 고분자와 비결정성 고분자 블렌드에 적용할 수 있기 때문에 혼합기체들로부터 서로 다른 투과도를 가지는 기체들의 분리에 적용될 수 있다. 본 발명에서는 압축성형필름과 일축 연신필름을 사용하였으나 필름블로잉공정이나 축차연신에 의한 필름제조공정등도 본 발명의 변형공정에 속한다. 또 여기서는 실시예로써 개스분리공정에 적용한 예를 들었으나 상용화제가 투과상과 비투과상의 계면에 위치하여 상용성을 나타냄과 동시에 서로 다른 화합물에 대한 선택성을 가짐으로써 전체 필름의 분리도를 획기적으로 높이는 원리는 액상 및 기상 혼합물 분리공정(산소분리공정, 이산화탄소 제거 공정, 수소분리공정등)에 그대로 적용될 수 있으며 이 원리를 이용하여 제조된 고분자 필름 및 이 필름을 이용한 액상 및 기상 혼합물의 분리 및 응용공정(예로써 역삼투압, 약물전달, 약물방출, 인공신장, 인공폐등)도 본 발명의 변형 공정에 속한다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

폴리에틸렌프로필렌디엔터폴리머, 폴리(1-(트리메틸실릴)-1-프로핀), 무정형나일론, 폴리스티렌, 폴리카보네이트등으로 구성되는 군으로부터 선택되는 비결정성 열가소성 수지 50-99중량%, 폴리아마이드 (나일론들), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이씨이씨키톤, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐렌설파이드 및 열방성 또는 액방성액정고분자등으로 구성되는 군으로부터 선택되는 결정성 고분자로 이루어지는 결정성 고분자상 0.9-50중량% 및 상용성을 가지는 블록공중합체나 접합공중합체 또는 혼합중에 반응가공성에 의하여 생성되는 블록공중합체나 접합공중합체들로 이루어지는 상용화제를 전체 중량의 0.1 내지 10%로 하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 고분자 혼합물.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상용화제는 폴리(스틸렌-말레익익안하이드라이드) 랜덤 또는 블록 공중합체, 옥사졸린그룹이 치환된 폴리스틸렌, 말레익안하이드라이드그룹이 첨가된 무정형고분자, 반응그룹을 가지는 폴리카보네이트 및 폴리스틸렌등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 고분자 혼합물.

【청구항 3】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 비결정성 열가소성 수지 75-95중량%, 결정성

고분자 4.9-25% 및 상용화제 0.1-5중량%인 것을 특징으로 하는 고분자 혼합물.

【청구항 4】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 결정성고분자들은 결정화도에 관계없이 개스 투과도가 낮은 결정성 고분자들로서, 폴리아마이드 (나일론들), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이씨이씨키톤, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐렌설파이드 및 열방성 또는 액방성액정고분자등의 결정성 고분자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 혼합물.

【청구항 5】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 상용화제가 모체수지인 비결정성고분자와 분산상인 결정성고분자의 계면에 위치하여 결정성고분자와 모체수지간의 계면장력을 낮추고 그에따라 분산을 좋게하며 동시에 계면접합을 강화하는 것을 특징으로 하는 고분자혼합물.

【청구항 6】

제 1항 또는 제 2항의 고분자 혼합물로부터 필름을 제조하는 방법으로서, 비결정성 열가소성수지와 결정성고분자 및 상용화제를 함유하는 혼합물을 압출가공하거나 필름블로잉 장치를 이축 연신시키거나 축차연신공정에서 변형시켜 분산된 결정성고분자상이 연신된 띠의 형태를 나타내고 이 연신된 결정성 고분자들이 2차원적인 장애물이 되도록 하는 필름제조방법.

【청구항 7】

제 6항의 제조방법에 따라서 제조된 필름.

【청구항 8】

제 6항에 있어서, 필름블로잉공정에서 압출다이가 안과 밖이 서로 반대 방향으로 회전하는 이중 맨드렐을 사용하여 변형된 결정성고분자상이 그물상으로 형성되도록 하는 제조 방법.

【청구항 9】

제 8항의 방법에 의해서 제조된 필름.

【청구항 10】

제 6항에 있어서, 다중압출다이를 사용하여 다층필름을 제조하는 방법.

【청구항 11】

제 10항의 방법으로 제조된 필름.

【청구항 12】

제 7, 9 또는 11항의 필름의 비투과성 분산상 계면에 위치한 상용화제가 서로 다른 개스와 다른 상호작용을 가지며 이들의 투과도에 영향을 미침으로써 높은 분리율을 나타냄을 특징으로 하는 분리막.

【청구항 13】

제 12항의 분리막을 이용하는 개스분리방법.

【청구항 14】

제 1항 또는 제 2항의 모체수지인 비결정성고분자가 용융가공시 결정성고분자보다 높은 용융점도를 가짐을 특징으로 하는 고분자 혼합물.

【청구항 15】

제 14항의 고분자 혼합물로부터 제조된 연신필름.

【청구항 16】

제 15항의 필름을 분리막으로 이용하는 개스분리공정.

【청구항 17】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 결정성고분자가 단일성분 또는 혼합성분으로 이루어진 고분자 혼합물.

【청구항 18】

제 17항의 고분자 혼합물로부터 제조되는 단층 또는 다층 성형박막필름.

【청구항 19】

제 18항의 필름을 제조하는 방법으로서, 비결정성 열가소성수지와 결정성고분자 및 상용화제를 함유하는 블렌드를 압출가공하거나 필름블로잉 장치를 이축 연신시키거나 축차연신공정에서 변형시켜 분산된 결정성고분자상이 연신된 띠의 형태를 나타내고 이 연신된 결정성 고분자들이 2차원적인 장애물이 되도록 하는 제조방법.

【청구항 20】

제 19항에 있어서, 필름블로잉공정 적용시 압출다이가 안과 밖이 서로 반대 방향으로 회전하는 이중 맨드렐을 사용하여 변형된 결정성고분자상이 그물상으로 형성되도록 하는 제조방법.

【청구항 21】

제 17항에 있어서, 비결정성 열가소성 수지들이 용융가공시 용융 액정상보다 높은 용융점도를 가짐을 특징으로 하는 혼합물 조성물.

【청구항 22】

제 17항의 방법에 의해서 제조된 연신필름.

【청구항 23】

제 22항의 필름의 분산상계면에 위치한 상용화제가 서로 다른 개스와 상호작용을 가짐으로써 이들의 투과도에 영향을 미치며 따라서 높은 분리율을 가짐을 특징으로하는 분리막.

【청구항 24】

제 24항의 분리막을 이용하는 개스분리공정.

【청구항 25】

제 1 항 또는 제 2항의 분산상인 결정성고분자가 나노미터의 두께를 가짐을 특징으로하는 개스분리용 나노고분자 복합필름.

【청구항 26】

제 7항 또는 제 15항의 필름의 성분중 기체비투과상이 무기물(클레이)등으로 이루어지고 이 무기물과 모체 수지간의 상용화제를 함유하는 것을 특징으로 하는 복합필름 분리막.

【청구항 27】

제 26항의 복합필름 분리막을 이용하는 개스분리공정.

【청구항 28】

제 1항, 제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상용화제가 모체수지 또는 분산상과 반응을 하여 공중합체를 형성함으로써 계면에 위치하게 되는 것을 특징으로 하는 고분자 혼합물.

【청구항 29】

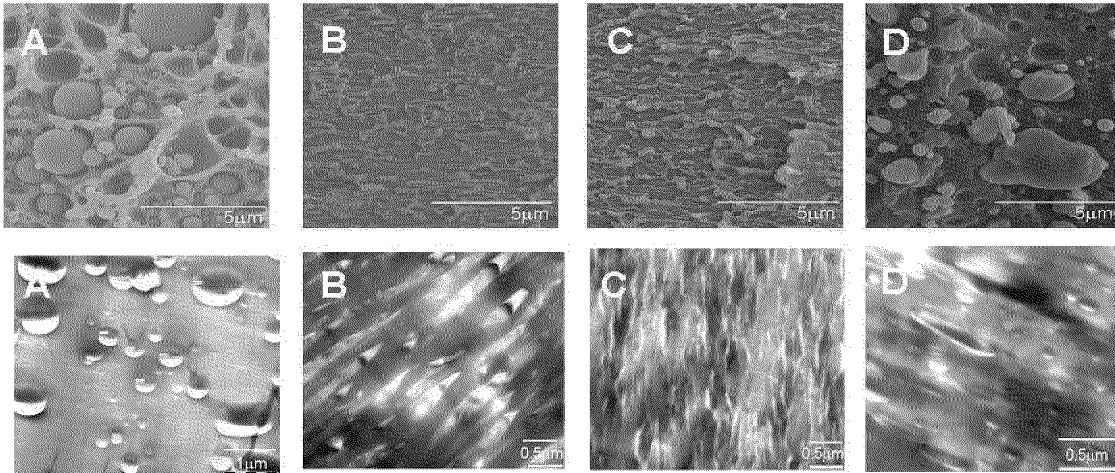
제 12항에 있어서, 상용화제가 모체수지 또는 분산상과 반응을 하여 공중합체를 형성함으로써 계면에 위치하게 되는 것을 특징으로 하는 분리막.

【청구항 30】

제 1항, 제 2항, 제 3항, 제 12항, 제 23항 또는 제 26항의 모체수지가 PP0 이고 분산상이 폴리아마이드(나일론들) 인 경우 스틸렌과 말레익안하이드로 이루어진 블록공중합체 또는 랜덤공중합체.

【도면】

【도 1】



【도 2】

